

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338664

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl. C08G 61/08
B29C 39/02
C08J 5/00
// B29K 45:00
B29L 31:10
C08L 65:00

(21)Application number : 2001-148920

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.2001

(72)Inventor : KISHI NAOYA
NISHIOKA NAOKI
SUGAWARA TOMOO

(54) PROCESS FOR PRODUCING NORBORNENE RESIN MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a norbornene resin molding excellent in quality, which scarcely causes poor curing and poor filling into a metal mold.

SOLUTION: In a process for producing a norbornene resin molding by subjecting a norbornene monomer to bulk polymerization in the presence of a filler by using a metathesis catalyst, a reactive mixture obtained by uniformly mixing the metathesis catalyst and the norbornene monomer is uniformly mixed with the filler, and the obtained mixture is subjected to bulk polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338664
(P2002-338664A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08	4 F 0 7 1
B 2 9 C 39/02		B 2 9 C 39/02	4 F 2 0 4
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 3 2
// B 2 9 K 45:00		B 2 9 K 45:00	
B 2 9 L 31:10		B 2 9 L 31:10	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-148920(P2001-148920)

(22) 出願日 平成13年5月18日 (2001. 5. 18)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 岸 直哉

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 西岡 直樹

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 菅原 智雄

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノルボルネン系樹脂成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硬化不良や金型への充填不良の少ない、品質の優れたノルボルネン系樹脂成形体を得る方法を提供すること。

【解決手段】 メタセシス触媒により、充填剤の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合するノルボルネン系樹脂成形体の製造方法において、メタセシス触媒とノルボルネン系モノマーとを均一に混合して得た反応性混合物と充填剤とを均一に混合し、得られた混合物を塊状重合することを特徴とするノルボルネン系樹脂成形体の製造方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタセシス触媒により、充填剤の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合するノルボルネン系樹脂成形体の製造方法において、メタセシス触媒とノルボルネン系モノマーとを均一に混合して得た反応性混合物と充填剤とを均一に混合し、得られた混合物を塊状重合することを特徴とするノルボルネン系樹脂成形体の製造方法。

【請求項2】 メタセシス触媒が8族の遷移金属系メタセシス触媒である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 充填剤とノルボルネン系モノマーの比率が重量比で30/70～50/50である請求項1又は請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 メタセシス触媒とノルボルネン系モノマーとを混合する前に、ノルボルネン系モノマーを-20～20℃にしておく請求項1乃至請求項3のいずれかに記載に製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はノルボルネン系樹脂成形体の製造方法に関し、さらに詳しくは、メタセシス触媒により、充填剤の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合するノルボルネン系樹脂成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ノルボルネン系モノマーとメタセシス触媒とを含む反応原液を用い、金型内で塊状重合する反応成形法（RIM＝リアクション・インジェクション・モールドディング法、RTM＝レジン・トランスファー・モールドディング法など）は、公知の技術である（特公平3-37568号公報）。この方法によれば、熱可塑性樹脂の射出成形法に比べて簡易な金型・成形装置で大型の成形体を得ることができる。

【0003】 一方、ノルボルネン系樹脂成形体の各種の性能を改良することを目的として、粒状または繊維状の各種の充填剤を、ノルボルネン系モノマーの塊状重合時に存在させ、両者の複合材料とする技術が実用化されている。

【0004】 従来から、タンタル、モリブデンやタングステンなどの（長周期型周期表で）5族または6族の遷移金属元素の錯体をメタセシス触媒（以下、「5族及び6族の遷移金属系メタセシス触媒」ともいう）として用いるノルボルネン系樹脂成形体の製造方法が知られている。これらの錯体をメタセシス触媒として用いた場合は、メタセシス触媒の塊状重合活性が十分に高くないため、通常は、有機アルミニウム化合物または有機スズ化合物などを活性剤（共触媒）として用いる。ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒と活性剤の三者が混合される（この時点で初めて塊状重合が開始する状態となる、以下この状態を「反応性混合物を構成する」、この

状態の混合物を「反応性混合物」ともいう）と塊状重合が開始する。通常は、混合効率を考慮して、ノルボルネン系モノマーを2つの液に分けておき、一方のノルボルネン系モノマー（A液ともいう）には活性剤を、もう一方のノルボルネン系モノマー（B液ともいう）にはメタセシス触媒を加えておき両者を混合することにより塊状重合させるという手法をとっている。充填剤を共存させて塊状重合する場合には、A液とB液のいずれか、またはA液とB液の両方に充填剤を予め混合しておき、しかる後にA液とB液を混合して反応性混合物とすることが常である。

【0005】 例えば、特開昭58-129013号公報では、好ましくはタングステン錯体をメタセシス触媒として使用した場合に、A液とB液の2種類のノルボルネン系モノマー（該公報中では「モノマー液」または「反応体流」）を予め調製しておいてから両者を混合し、反応性混合物とするという技術が開示されている。該公報中では、充填剤（添加剤）とともに塊状重合する場合は、A液とB液のいずれか、またはA液とB液の両方に充填剤を予め混合しておくべき旨が開示されている。

【0006】 特開平2-29423号公報には、特開昭58-129013号公報中の技術の改良技術が開示されている。該公報では、充填剤をA液の調製時とB液の調製時の両方で混合するよりも、充填剤とノルボルネン系モノマーとからなりメタセシス触媒も活性剤も含まない混合物（母液）を調製しておき、これの一部に活性剤を加えてA液、別の一部にメタセシス触媒を加えてB液として、その後両者を混合して反応性混合物を構成するという技術が開示されている。

【0007】 最近になって、新しいメタセシス触媒として、ルテニウムやオスミウムなどの8族の遷移金属元素の錯体（以下、「8族の遷移金属系メタセシス触媒」ともいう）を用いる技術が注目されてきている。これらのメタセシス触媒は活性が高いため、ノルボルネン系モノマーとメタセシス触媒（少量）が混合された時点で反応性混合物が構成される（この時点で塊状重合が開始する状態となる）。8族の遷移金属系メタセシス触媒の場合は、ノルボルネン系モノマーに比べて特に使用量（重量比、モル比とも）が少量であり、多くの場合、塊状重合に不活性な溶剤に溶解または分散させた状態（以下「メタセシス触媒液」ともいう）で添加される。溶剤は不活性であるから、塊状重合の不要成分であり、ノルボルネン系モノマーに比べて十分に少量である必要がある。多量のノルボルネン系モノマーに対して少量のメタセシス触媒を添加することになるため、均一な混合状態とするためには、攪拌効率の高い混合手段を用いる必要がある。また、混合後（反応性混合物を構成した後）できるだけ速やかに反応性混合物を金型内に供給する必要がある。このようなメタセシス触媒の存在下にノルボルネン系モノマーを充填剤とともに塊状重合する場合には、予

めノルボルネン系モノマーに充填剤を混合しておき、そこにメタセシス触媒液を混合することが常である。

【0008】例えば、特開2000-290404号公報では、8族の遷移金属系メタセシス触媒であるルテニウムの錯体の存在下に、ノルボルネン系モノマーを、水分含有量の少ない各種の添加剤とともに塊状重合してノルボルネン系樹脂成形体を得る技術が開示されている。この公報では、混合順序についての開示も示唆もない。

【0009】ところが、従来の方法で充填剤の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られるノルボルネン系樹脂成形体では、ノルボルネン系樹脂成形体の品質、特に硬化不良や金型への充填不良が少ないという品質についての益々高まる要求性能に答えられないことが分かってきた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ノルボルネン系モノマーを充填剤とともに塊状重合した際に、硬化不良や金型への充填不良の少ない、品質の優れたノルボルネン系樹脂成形体を得る方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の技術を丹念に解析しなおしたところ、従来の技術ではいずれも、充填剤とノルボルネン系モノマーを（反応性混合物を構成するよりも）前に混合し、しかる後にノルボルネン系モノマーを重合可能とする成分（メタセシス触媒および必要に応じて活性剤）を混合するのが通常であることに気づいた。

【0012】一般的には、固体と液体は混合しにくく、液体と液体は混合しやすいと考えられる。固体である充填剤と液状であるノルボルネン系モノマーとを予め混合してスラリー状としても反応性混合物は構成されないため、これらを先に混合して、ここに液状の触媒（および必要に応じて活性剤）を含む成分を混合し、しかる後に直ぐに金型内に導き、塊状重合をしたいと考えがちである。そのため、従来の技術では、上記のような混合順序となっていたものと考えられる。

【0013】しかし、本発明者らは、この混合順序が、硬化不良や金型への充填不良に大きな関係があるとの前提にたち、鋭意研究した結果、混合順序が硬化不良や金型への充填不良に大きく影響していることを確認した。しかも反応性混合物を構成する段階で、十分に均一な状態となるまで各成分を混合し、得られた反応性混合物と充填剤とを混合してさらに均一な混合状態としてから塊状重合することによって、硬化不良や金型への充填不良の無い良好なノルボルネン系樹脂成形体を得ることができるを見だし、本発明を完成するに至った。

【0014】また、本発明者らは、硬化不良や金型への充填不良の無い良好なノルボルネン系樹脂成形体を生産性良く得るためには、上記メタセシス触媒として8族の

遷移金属系メタセシス触媒を用いることが好ましいことを見いだした。本発明者らは、充填剤とノルボルネン系モノマーの比率が重量比で30/70~50/50の場合にも、上記の知見が好ましく適用可能であることを見いだした。更に、本発明者らは、メタセシス触媒とノルボルネン系モノマーとを混合する前に、ノルボルネン系モノマーを-20~20℃にしておくことが好ましいことを見いだした。

【0015】かくして、本発明によれば、メタセシス触媒により、充填剤の存在下にノルボルネン系モノマーを塊状重合するノルボルネン系樹脂成形体の製造方法において、メタセシス触媒とノルボルネン系モノマーとを均一に混合して得た反応性混合物と充填剤とを均一に混合し、得られた混合物を塊状重合することを特徴とするノルボルネン系樹脂成形体の製造方法が提供される。

【0016】本発明によれば、メタセシス触媒が8族の遷移金属系メタセシス触媒である上記の製造方法も提供される。また、本発明によれば、充填剤とノルボルネン系モノマーの比率が重量比で30/70~50/50である上記の製造方法、及びメタセシス触媒とノルボルネン系モノマーとを混合する前に、ノルボルネン系モノマーを-20~20℃にしておく上記の製造方法も提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】（ノルボルネン系モノマー）本発明方法が適用できるノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環構造を有する二環若しくは三環以上の多環炭化水素化合物（以下ノルボルネン類ともいう）であり、置換基を有するものであってもよい。

【0018】その具体例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、エチルノルボルネン、塩素化ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、クロロメチルノルボルネン、トリメチルシリルノルボルネン、フェニルノルボルネン、シアノノルボルネン、ジシアノノルボルネン、メトキシカルボニルノルボルネン、ピリジルノルボルネン、ノルボルネンのナデック酸無水物、ノルボルネンのナデック酸イミドなどの二環ノルボルネン類；

【0019】ジシクロペンタジエン（シクロペンタジエンの二量体）、ジヒドロジシクロペンタジエンやそのアルキル、アルケニル、アルキリデンまたはアリアル置換体などの三環ノルボルネン類；ジメタノヘキサヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレンやそのアルキル、アルケニル、アルキリデンまたはアリアル置換体などの四環ノルボルネン類；トリシクロペンタジエン（シクロペンタジエンの三量体）などの五環ノルボルネン類、ヘキサシクロヘプタデセンなどの六環ノルボルネン類；ジノルボルネン、二個のノルボルネン環を炭化水素鎖またはエステル基などで結合した化合物、これらのアルキルまたはアリアル置換体などのノルボルネン環を

含む化合物などが挙げられる。

【0020】上記ノルボルネン系モノマーにシクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセンなどの単環シクロオレフィンおよび置換基を有するそれらの誘導体を併用して用いて共（塊状）重合することもできる。

【0021】前記ノルボルネン系モノマーは単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。二種以上を用いる場合には、熱可塑性樹脂となる1つの二重結合を有するノルボルネン系モノマーと、熱硬化性樹脂となる複数の二重結合を有するノルボルネン系モノマーを適宜組合せると、種々の物性を有するノルボルネン系樹脂成形体を得ることができる。また、ノルボルネン系モノマーを単独で使用する場合と比較して、二種以上を併用すると凝固点降下により、凝固点温度が高いモノマーでも液状として取扱えるという塊状重合時の利点がある。

【0022】これらのノルボルネン系モノマーの中でもジシクロペンタジエンを主たる成分として用いることが好ましく、80重量%以上がジシクロペンタジエンであることが更に好ましい。ジシクロペンタジエンは塊状重合時の活性に優れ、得られるノルボルネン系樹脂成形体の耐熱性が高いからである。ノルボルネン系モノマー中、ジシクロペンタジエンは純粋（例えば99重量%以上）であってもよく、得られるノルボルネン系樹脂成形体の機械的強度が優れることから、シクロペンタジエンの三量体を例えば2～20%の範囲で含むものであってもよい。

【0023】（充填剤）本発明で用いる充填剤はノルボルネン系モノマーに不溶性の固体状物であり、さらに詳しくは、粉体状、粒体状又は繊維状の無機充填剤又は有機充填剤である。これらの充填剤は、得られるノルボルネン系樹脂成形体の収縮率や弾性率等の機械的特性の向上、着色、難燃化、剛性付与、低熱膨張化、増量、軽量化、導電付与または帯電防止を目的としてノルボルネン系モノマーとともに塊状重合される。

【0024】本発明で用いることのできる無機充填剤の具体例としては、例えば、酸化チタン、酸化ジルコン、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、カオリンクレー、ネフエリンシナイト、シリカ、シリカゲル、溶融シリカ、合成ケイ酸、石英粉、珪石粉、ケイソー土、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、軽石粉、ガラスバルンやウイスカー等の金属酸化物が挙げることができる。特に着色を目的とした無機充填剤としては、チタンブラック、マイカ、ウルトラマリンブルー、ベルリンブルー、酸化コバルト、チタニウムイエロー、ストロンチウムクロメート、黒色酸化鉄、モリブデン赤、モリブデンホワイト、エメラルドグリーン、コバルトブルーやチタンホワイトなどを挙げることができる。特に難燃化を目的とした無機充填剤として

は、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物；黄リンや赤リンなどのリン；酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、ホウ酸、ホウ酸アンモンなどの硼素化合物などを挙げることができる。これらの無機質充填剤は、鉱物資源として得られるものであっても良いし、工業的に合成されたものであっても良く、粉体状または粒体状であることが一般的である。

【0025】本発明で用いることのできる有機充填剤の具体例としては、木材などを粉砕して得られる木粉；ポリエステル、ポリスチレン、アクリル樹脂や尿素樹脂等の樹脂ビーズ；シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂やフェノール系熱硬化性樹脂等の樹脂の微粒子；カーボン繊維、アラミド繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維等の繊維；カーボンブラック等が挙げられる。

【0026】本発明で用いる充填剤は塊状重合前に予め表面処理をしておいても良く、その場合には一般的なシランカップリング剤処理が採用可能である。用いるシランカップリング剤は、通常は一般式 Y^1-Si-Y^2 (Y^1 は官能基を有し Si に結合する1価の基、 Y^2 は加水分解性を有し Si に結合する1価の基) で表される。上記の官能基 Y^1 としては、塩素や臭素などのハロゲン；ビニル基やクロロメチル基などの置換若しくは非置換の炭化水素基；アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基、シアノ基、カルバメート基、ピリジル基、スルホニルアジド基、カルバミド基、スチリル基、アンモニウム基やアルコール基等の窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子を含む炭化水素基を挙げることができる。加水分解性の基 Y^2 としては、例えば塩素や臭素などのハロゲン；メトキシ、エトキシやメトキシエトキシ等のアルコキシ基が挙げられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。シランカップリング剤処理は、上記のシランカップリング剤を、通常は水または適当な溶剤に溶解してシランカップリング処理剤液として用い、充填剤の粉、粒または繊維の表面をシランカップリング剤液で浸した後、水又は溶剤を乾燥することにより行う。シランカップリング処理剤液の濃度は通常0.001～10重量%、乾燥の条件は通常0～100℃、10秒～30分で行われる。

【0027】本発明で用いる充填剤の水分の含有量は特に限定されないが、0.001～20重量%であり、好ましくは0.001～15重量%、特に好ましくは0.001～10重量%である。少なすぎればノルボルネン系樹脂成形体の製造工程で乾燥工程を要するなど生産効率が低下するほか、可燃性の充填剤の場合には粉塵爆発の危険性が増大する。通常の充填剤は一般に0.001～数重量%程度の水分を含有しているので、それをそのまま用いても良いし、水分含有量が多すぎる場合には送

風乾燥機等により乾燥することにより、水分の含有量を調製することも可能である。水分の含有量は、充填剤を 150℃で1時間、熱風乾燥機中で乾燥することによる加熱減量として測定される。

【0028】充填剤の粒の大きさは特に限定されない。粒の大きさ（粒を三次元的に見たときの長手方向と短手方向の長さの平均値）で、通常は0.0001～10mm、好ましくは0.001～5mm、特に好ましくは0.005～3mmのものである。充填剤の粒径を揃えて使用しても良いし、大きな粒径から小さな粒径まで混合した状態のものをを用いても良い。充填剤の粒径を揃えるためには、必要に応じて篩で分級すれば良い。

【0029】ノルボルネン系モノマーと充填剤との比率は特に限定されないが、ノルボルネン系モノマーと充填剤との重量比で80/20～20/80であることが好ましく、70/30～50/50が特に好ましい。このように充填剤の比率が比較的高い場合においても、本発明の方法によれば、硬化不良や金型への充填不良の少ないノルボルネン系樹脂成形体を得ることができるため本発明の方法を好ましく適用できる。

【0030】（メタセシス触媒）本発明の塊状重合において使用する触媒は、ノルボルネン系モノマーを開環重合することができるメタセシス触媒であれば良く、特に限定されない。メタセシス触媒は遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は*

*は化合物が結合してなる錯体である。遷移金属原子としては、5族、6族及び8族（長周期型周期表、以下同じ）の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、5族の原子としては例えばタンタルが挙げられ、6族の原子としては、例えばモリブデンやタングステンが挙げられ、8族の原子としては、例えばルテニウムやオスミウムが挙げられる。

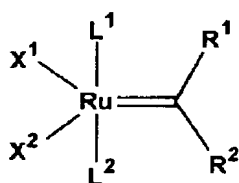
【0031】本発明の目的には、8族の遷移金属系メタセシス触媒を用いることが好ましく、ルテニウムの錯体が特に好ましい。塊状重合時の触媒の活性が優れるため、ノルボルネン系樹脂成形体の生産性に優れ、得られるノルボルネン系樹脂成形体の臭気（未反応のノルボルネン系モノマーに由来する）が少なく、硬化不良や金型への充填不良が少ないからである。

【0032】本発明のメタセシス触媒としては、ルテニウムを中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が結合してなるルテニウム錯体が好ましく、特に好ましくは、ルテニウムに少なくとも1つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合してなる錯体である。

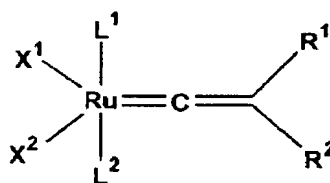
【0033】具体的には、例えば、下記の一般式1または一般式2で表わされるルテニウム錯体が挙げられる。

【0034】

【化1】



1



2

【0035】（式1および式2のR¹ およびR² は、互いに独立に水素またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくはけい素原子を含んでもよいC₁～C₂。の炭化水素基を示す。X¹ およびX² は、互いに独立に任意のアニオン性配位子を示す。L¹ はヘテロ原子含有カルベン化合物を示し、L² はヘテロ原子含有カルベン化合物または任意の中性の電子供与性化合物を示す。R¹、R²、X¹、X²、L¹ 及びL² の2個、3個、4個、5個又は6個は互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。）

【0036】本発明において、ヘテロ原子とは、長周期型周期表の15族および16族の原子のことで、具体的には、N、O、P、S、As、Se原子などを挙げることができる。なかでもN、O、P、S原子が安定なカルベン化合物を得るためには好ましく、N原子が特に好ましい。

【0037】また、カルベン化合物とは、メチレン遊離

基を有する化合物の総称であり、(>C:、カルベン炭素ともいう)で表されるような電荷のない2価の炭素原子を持つ化合物のことである。一般的にカルベン化合物は、化学反応中に生じる不安定な中間体として存在するが、ヘテロ原子を有すると比較的安定なカルベン化合物として単離することができる。

【0038】本発明のカルベン化合物では、カルベン炭素には、好ましくはその両側に、ヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましい。そのようなカルベン化合物の中でも、カルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものが好ましく、当該ヘテロ環は二重結合を含まない飽和環構造となっていることが特に好ましい。カルベン炭素に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基を有していることが好ましい。以上のような好ましい構造を持つカルベン化合物が結合したメタセシス触媒を使用した場合に、塊状重合の活性が特に高く、塊状重合後の後加熱工程が不要となり、ノル

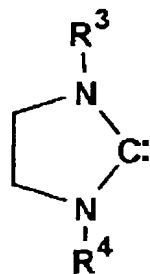
ボルネン系樹脂成形体の生産効率が良くなる。

【0039】本発明に好ましいヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の一般式3（1，3-二置換イミダゾリジン-2-イリデン類）または一般式4

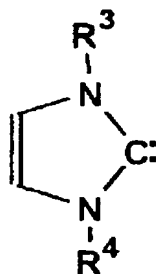
（1，3-二置換-4-イミダゾリジン-2-イリデン）で示される化合物を挙げることができる。一般式3及び4で表される化合物は、カルベン炭素原子の両側にヘテロ原子が結合してヘテロ環を構成しており、一般式3の化合物はヘテロ環が飽和環構造のものであり、一般式4の化合物はヘテロ環が二重結合を含む環構造のものである。

【0040】

【化2】



3



4

【0041】（上記式3および式4のR³、R⁴は、互いに独立に水素またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくはハロゲン原子を含んでもよいC₁～C₂の炭化水素基を示す。）

【0042】一般式3及び4以外の、好ましいヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、1，3，4，5-四置換イミダゾリジン-2-イリデン類、1，3，4，5-四置換-4-イミダゾリジン-2-イリデン類、1，3，4-三置換-2，3，4，5-テトラヒドロ-1H-1，2，4-トリアゾール-5-イリデン類、3-置換-2，3，4，5-テトラヒドロチアゾール-2-イリデン類、1，3-二置換ヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン類、N，N，N'，N'-四置換ホルムアミジニリデン類や3-置換-2，3-ジヒドロチアゾール-2-イリデン類などを挙げることができる。これらの化合物はいずれも、カルベン炭素原子の両側にヘテロ原子が結合してヘテロ環を構成している構造となっており、これらの化合物のうち好ましいものは、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子に嵩高い置換基が結合している構造のものである。

【0043】一般式3および4におけるR³及びR⁴として、並びに上記ヘテロ原子含有カルベン化合物のカルベン炭素に隣接するヘテロ原子に結合する置換基としては、嵩高い基が好ましい。嵩高い基とは、2級炭素若しくは3級炭素によりヘテロ原子に結合する基及び炭素を含む環構造を有し環構造中の炭素からヘテロ原子に結合

する基である。嵩高い基の具体例としては、イソプロピルやターシャリーブチル等の分岐構造を有するアルキル基；シクロヘキシルやアダマンチル等の脂環基；フェニル、メチルフェニル、メチルナフチル、2，6-ジイソプロピルフェニルやメシチルなどの置換若しくは非置換の芳香環基などが挙げられる。嵩高い基が複数である場合には、ヘテロ原子含有カルベン化合物の一分子中でそれらはお互いに同一でも異なってもよく、また、異なる分子間でそれらはお互いに同一（単一化合物）であっても異なっても（混合物）よい。

【0044】前記一般式1および一般式2のアニオン（陰イオン）性配位子X¹及びX²は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。例えば、F、Br、ClやIなどのハロゲン原子；水素；アルキル基、アルケニル基、置換アリル基や置換シクロペンタジエニル基などの、鎖状、分岐状または環状で置換または非置換の炭化水素基；アリール基などの芳香族炭化水素基；アセチルアセトナト基、ジケトネート基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基やカルボキシ基などの酸素原子を含む炭化水素基；アルキルチオ基、アルケニルチオ基やアリールチオ基などの硫黄原子を含む炭化水素基；アルキルスルフォネート基、アリールスルフォネート基、アルキルスルホニル基やアルキルスルフィニル基などの酸素原子と硫黄原子とを含む炭化水素基などを挙げることができる。好ましくはハロゲン原子であり、より好ましくは塩素原子である。

【0045】一般式1および一般式2におけるL²として使用できる中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子、すなわちルイス塩基であればいかなるものでもよい。その具体例としては、酸素；水；芳香族化合物、環状ジオレフィン類やオレフィン類などの置換または非置換の不飽和炭化水素化合物；エーテル類、カルボニル類やエステル類などの酸素原子を含む炭化水素化合物；アミド類、アミン類やピリジン類等の窒素原子を含む炭化水素類；ニトリル類やイソシアニド類などの酸素原子と窒素原子とを含む炭化水素類；ホスフィン類、ホスフィナイト類やホスファイト類などの酸素原子とリン原子とを含む炭化水素類；スルホキシド類やチオエーテル類などの酸素原子と硫黄原子とを含む炭化水素類；チオシアネート類などの窒素原子と硫黄原子とを含む化合物；スチビン類などのアンチモン原子を含む化合物；などのルイス塩基が挙げられる。好ましくはホスフィン類であり、特に好ましくはトリアルキルホスフィンやトリアリールホスフィンなどの三置換のホスフィン類である。

【0046】一般式1および一般式2のR¹とR²は、互いに独立に水素またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくはハロゲン原子を含んでもよいC₁～C₂の炭化水素基である。具体的には、

水素及びC₂～C₂₀。のアルケニル基、アルキニル基、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基若しくはアルキルスルフィニル基などが挙げられる。

【0047】前記一般式1で表わされる好ましい錯体の具体例としては、(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)

(トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリフェニルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリフェニルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリジン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリデンルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が配位したルテニウム錯体；ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリジン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ベンジリデンルテニウムジクロリドなどの2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が配位したルテニウム錯体などが挙げられる。

【0048】さらに、前記式1または式2で表わされる錯体を、ジ-μ-クロロビス[(p-シメン)クロロルテニウム]、ジ-μ-クロロビス[(p-シメン)クロロオスミウム]、ジクロロ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ロジウムダイマーなどの複核金属錯体と反応させて得られる、複核ルテニウム錯体を用いてもよい。

【0049】メタセシス触媒としてルテニウム錯体を用いる場合の使用量は、ルテニウム錯体中の金属ルテニウム/ノルボルネン系モノマーのモル比として、通常1:2, 000~1:2, 000, 000、好ましくは1:5, 000~1, 000, 000、より好ましくは1:10, 000~1:500, 000である。これが小さすぎれば塊状重合時の活性が十分でなく、大きすぎれば塊状重合の活性が高すぎて硬化不良や金型への充填不良を生じやすくなる。

【0050】ルテニウム錯体であるメタセシス触媒は必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解して使用することができる。かかる不活性溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素溶剤；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶剤；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤などを使用することができる。また、ルテニウム錯体のメタセシス触媒としての活性を落とさないようなものであれば、液状の老化防止剤、可塑剤やエラストマーを溶剤として用いても良い。これらの溶剤の中では、工業的に汎用されている芳香族炭化水素溶剤、脂肪族炭化水素溶剤や脂環式炭化水素溶剤が好ましい。

【0051】5族及び6族の遷移金属系メタセシス触媒を使用する場合には、5族または6族の遷移金属をそのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物や有機アンモニウム塩などの錯体として使用する。使用量は、ノルボルネン系モノマーの1モルに対し、通常、約0.01~50ミリモル、好ましくは0.1~20ミリモルの範囲である。

【0052】5族及び6族の遷移金属系メタセシス触媒を使用する場合には、重合活性を制御する目的で、活性剤(共触媒)と併用することが好ましい。活性剤は、有機アルミニウム化合物又は有機スズ化合物であり、具体的には、アルミニウムおよびスズの、(部分)アルキル化合物、(部分)ハロゲン化合物、(部分)アルコキシ化合物及び(部分)アリールオキシ化合物などが挙げられる(ここで「部分」は同時に複数の化合物となってもよいこと意味する)。活性剤は、メタセシス触媒成分に対して、好ましくは1~10(モル比)の範囲で用いる。

【0053】5族及び6族の遷移金属系メタセシス触媒を使用する場合には、メタセシス触媒および活性剤は、いずれもモノマーに溶解して用いる方が好ましいが、生成物の性質を本質的に損なわない範囲であれば少量の溶

剤に懸濁または溶解させて用いてもよい。

【0054】（その他の成分）本発明では、メタセシス触媒の存在下に、ノルボルネン系モノマーを充填剤とともに塊状重合するが、これらの成分の他に本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を加えて塊状重合しても良い。

【0055】本発明の製造方法では、充填剤とノルボルネン系モノマーとが均一な混合状態となる前に塊状重合反応が開始してしまうと、得られるノルボルネン系樹脂成形体が不均質となったり硬化不良を起こすこととなるため、塊状重合の開始を遅らせる成分（遅延剤）を用いることも好ましい。このような遅延剤の具体的な例としては、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、*n*-ブチルホスフィンなどのリン原子を含むルイス塩基化合物が挙げられ、これらの中では、*n*-ブチルホスフィンなどの $R^5-CH_2-PR^6-R^7$ （ R^5 、 R^6 、 R^7 はアルキル基、アリール基など）で表される化合物が特に好ましい。異なる遅延剤の例としては、*n*-ブチルアミン、ピリジン、4-ビニルピリジン、アセトニトリル、エチレンジアミン、*N*-ベンジリデンメチルアミン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾールなどの窒素原子を含むルイス塩基化合物が挙げられ、これらの中では、*n*-ブチルアミンなどの一級アミンが好ましい。さらに異なる遅延剤の例としては、ビニルノルボルネン、プロペニルノルボルネン、イソプロペニルノルボルネンなどのオレフィン化合物が挙げられる。以上の各種の遅延剤の添加量は、メタセシス触媒（遷移金属原子）1モルに対して、好ましくは0.1～1000モルの割合である。

【0056】得られるノルボルネン系樹脂成形体の耐衝撃性改良のほか、ノルボルネン系モノマーの粘度を調製することを目的として、塊状重合時に各種のエラストマーを添加することもできる。エラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体（SIS）、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）およびこれらの水素化物などがあげられる。これらの中でもスチレン骨格またはブタジエン骨格を持ったものが特に好ましい。エラストマーは、通常、ノルボルネン系モノマーを含む反応溶液に予め溶解させて使用する。エラストマーを溶解させることにより、モノマーを含む反応溶液が低粘度である場合には、その粘度を適度なものに調節することができる。エラストマーの使用量は、得られるポリノルボルネン系樹脂100重量部に対し、通常、0.5～20重量部、好ましくは1～15重量部、より好ましくは2～10重量部である。エラストマーの使用量が過

度に少ないと得られるノルボルネン系樹脂成形体の耐衝撃性付与効果が小さく、逆に過度に多くなると反応溶液の粘度が高くなり過ぎて、塊状重合時の操作性が悪くなったり、得られるノルボルネン系樹脂成形体の熱変形温度や曲げ弾性率が低くなる傾向がある。

【0057】更に、ノルボルネン系モノマーの保存安定性を改良することを目的としてノルボルネン系モノマーに可溶性の酸化防止剤を添加しておくことが好ましい。また、得られるノルボルネン系樹脂成形体の保存安定性や耐候性を改良することを目的として、ノルボルネン系モノマーに可溶性の酸化防止剤、紫外線吸収剤や耐候安定剤添加剤を、ノルボルネン系モノマーに予め添加、または反応性混合物の塊状重合時までに添加することも好ましい。酸化防止剤や耐候安定剤としてはヒンダードフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤等がある。酸化防止剤の中では、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が効果が優れるので好ましい。このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤の例としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル-β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*S*-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン等が挙げられる。紫外線吸収剤としては各種の油溶性染料が挙げられる。酸化防止剤、耐候安定剤及び紫外線吸収剤の添加量は、通常は、50～10,000ppm以下であるが、10,000ppmを越えて添加しても良い。

【0058】（塊状重合）本発明の方法では、必須成分であるメタセシス触媒とノルボルネン系モノマーと充填剤とを混合する順序が重要であり、メタセシス触媒、必要に応じて共触媒と、ノルボルネン系モノマーとを均一に混合して反応性混合物（塊状重合反応が開始できる状態の混合物）とした後で、塊状重合が始まって粘度が急激に上昇する前に、この反応性混合物と充填剤とを均一に混合する。反応性混合物の調製には、公知の攪拌機、ホモジナイザー、スタティックミキサーや衝突混合機が使用可能である。それぞれの混合状態が均一になったかどうかは例えば目視などで確認する。このような順序とすることにより、得られるノルボルネン系樹脂成形体が均質なものとなり、硬化不良や金型への充填不良が発生しにくくなり好ましい。充填剤は反応性混合物が構成さ

れた後に添加するが、本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤の一部を反応性混合物を構成する前のノルボルネン系モノマーまたは混合物に添加しておいてもよい。当該充填剤の一部は、充填剤の全重量のうちの多くとも30重量%以下、好ましくは15重量%以下である。当該充填剤の一部の割合が多すぎれば、本発明の目的を達成できなくなる。また、ハンドレイアップ法などのように上面が開いた構造の金型を使用する場合には、反応性混合物と充填剤とを均一に混合する工程を金型中で行うことも好ましい。

【0059】その他の成分を、どこで工程で混合するかは特に限定されないが、例えば、ノルボルネン系モノマーに溶解できる成分は反応性混合物を調製する前までに、ノルボルネン系モノマーに不溶性の成分は充填剤と混合しておくことも好ましい。

【0060】充填剤と、反応性混合物とを混合する際には、充填剤が固体状であるために混合しにくい。これらを混合するには、公知の回転式攪拌機やスタティックミキサーなどの不溶性固形物を混合するのに適した混合機で十分に混合する必要がある。混合に要する時間は塊状重合反応が開始して反応性混合物の粘度が上昇し始めるまでに行う必要がある。押出機のスクリュウにより混合と成形を同時に行うという方法も考えられる。

【0061】塊状重合反応が開始する前の、ノルボルネン系モノマーまたは反応性混合物、および充填剤の温度は特に限定されず、室温（20℃程度）でも良いし、塊状重合の活性を上げるため20～80℃の間で昇温させても良い。しかし、本発明のノルボルネン系樹脂の製造方法では、充填剤とノルボルネン系モノマーとが均一な混合状態となる前に塊状重合反応が開始してしまうと、得られるノルボルネン系樹脂成形体が不均質となったり、硬化不良を起こしたり、金型への充填不良を起こすこととなるため、成形方法によっては、塊状重合の開始を遅らせるために、ノルボルネン系モノマーまたは反応性混合物を室温以下に冷却することも好ましい。冷却する場合の温度は、-20～20℃の範囲である。

【0062】本発明のノルボルネン系樹脂成形体の製造方法は、ノルボルネン系モノマーの塊状重合であるが、メタセシス触媒を用いることにより、液状のノルボルネン系モノマーと充填剤との混合物から一挙にノルボルネン系樹脂成形体を得ることができる。この塊状重合反応は急激なものであり、メタセシス触媒として好ましいルテニウム錯体錯体を使用した場合は、重合反応速度の温度依存性が大きいため、一旦発熱が開始して温度が上昇すると、重合反応速度が極めて速くなり、その結果発熱時の温度の立ち上がり（温度上昇カーブ）が急となる。最高昇温速度は、通常10℃/秒以上である。

【0063】本発明のノルボルネン系樹脂成形体の製造方法に用いる成形装置や成形方法は特に限定されないが、レジントランスファーモールドディング（RTM）法

や反応射出成形（RIM）法により、ノルボルネン系モノマーを金型内において塊状重合する方法が有用である。金型は所定形状の成形物を得るために使用する。かかる塊状重合においては、従来からRTM機やRIM機として公知の成形機を使用することができる。これらの成形方法で使用する金型は、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する金型であっても良いし、上面が開いた構造の金型であっても良い。

【0064】成形方法として、ハンドレイアップ（手積み成形）法も好ましく用いることができる。この成形方法では金型は上面が開いた構造のものが一般的である。

【0065】成形方法として、反応押出成形法（スクリュウにより金型中に反応性混合物を連続的に加圧供給し、金型中で反応性混合物を連続的に塊状重合させる成形方法）も好ましく用いることができる。反応押出成形法によれば、押出成形機中でスクリュウにより各成分を混合しながら、適当なダイから押し出すことにより、丸太状、角材状または筒状などのノルボルネン系樹脂成形体を連続的に得ることができ、本発明の合成木材を得る方法として特に好ましい。反応引き抜き成形法（特開2000-290382号公報）も、同様な形状の成形体

が得られるため、好ましく用いることができる。

【0066】ノルボルネン系モノマーとメタセシス触媒とを混合してから、通常は数分で塊状重合が開始、温度が上昇し、重合反応が進行する。

【0067】（ノルボルネン系樹脂成形体）ノルボルネン系樹脂成形体は、割型構造の金型の場合は塊状重合終了後に必要に応じて一定時間冷却後に金型を開いて取り出すことにより得られる。上面開口型の金型の場合は、塊状重合終了後に必要に応じて一定時間冷却後に金型から取り出すことにより得られる。反応押出成形法の場合は、ダイから連続的にノルボルネン系樹脂成形体

が得られる。

【0068】本発明の方法によって得られるノルボルネン系樹脂成形体は、そのままでも、各種材料に応用できる。更に、ノルボルネン系樹脂成形体の表面に、着色塗装や透明塗装を施して用いても良い。着色塗装や透明塗装に用いる塗料は、ノルボルネン系樹脂成形体の耐候安定性を改良することを目的として各種の紫外線吸収剤、耐候安定剤や老化防止剤を含んだものであってもよい。

【0069】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。特にことわりのないかぎり部、%は重量基準である。

【0070】（実施例1）複数の攪拌翼を備えた回転式攪拌機を備えた500mlの反応器に、ノルボルネン系モノマーとしてジシクロペンタジエン（約10%のシクロペンタジエン三量体を含む）75gを入れ、液温が1

0℃になるまで氷浴で冷却した。メタセシス触媒としてベンジリデン（1，3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド（Org. Lett. 1999年、1巻、953頁の記載に基づいて合成したもの）46.5mgをトルエン2.7mlに溶解したもの（ルテニウム錯体／ノルボルネン系モノマー＝1／10000（mol/mol））を上記の反応器に加え反応性混合物とし（時刻0秒）、攪拌機により目視で均一となるまで攪拌した。ここに、充填剤として木粉（杉材をターボミルにより粉碎、水分の含有量7.3%、粒の大きさ0.1mm、嵩比重0.18g/cc）50gを上記の反応器に加え（ノルボルネン系モノマー／充填剤との重量比60／40）、攪拌機により目視で均一になるまで攪拌し、その後攪拌機を外した。充填剤を混合完了した時の時刻は90秒であった。金型として、底面が100mm×100mmの正方形のSUS製容器を用意し、反応器の内容物を素早くSUS製容器に流し込み、その上から100mm×100mmの板状蓋を載せ（蓋は密閉構造ではなく、適当なベント隙間を設けてある）、10Kgの重りで押さえた。時刻約200秒で温度が上昇し始め、重合反応が開始し、その後終了した。重合反応終了後に金型を室温で放置し、十分に金型が冷えてから取り出した。

【0071】得られたノルボルネン系樹脂成形体（試験片1）は、100mm×100mm×厚さ15mmの大きさであり、手で触ると木材と同じような質感と外観（木質感）をもったものであった。試験片1の臭いを嗅いだところ、ほとんど臭気はなく、塊状重合は均一に進んでおり、硬化不良を起こした部位が無いことが分かった。外観を確認したところ、成形品の充填不良は無く、表面に発泡の跡は認められず、表面に大きな凸凹は無かった。試験片1を木工用の鋸でほぼ同じ大きさに2つに切断したところ、鋸の歯と試験片1が融着することなく木材と同様に加工することができた。切断面を確認したが、ボイド状の空隙は無かった。

【0072】（実施例2）充填剤としてタルク（MS）を50g（ノルボルネン系モノマー／充填剤との重量比60／40）を用いた他は、実施例1同様にして、試験片2を得た。

【0073】試験片2は、100mm×100mm×厚さ10mmの大きさであった。試験片2の臭いを嗅いだところ、ほとんど臭気はなく、塊状重合は均一に進んでおり、硬化不良を起こした部位が無いことが分かった。*

* 外観を確認したところ、成形品の金型への充填不良は無く、表面に発泡の跡は認められず、表面に大きな凸凹は無かった。試験片1をダイヤモンドカッターでキズをつけて割り、でほぼ同じ大きさに2つに切断した。切断面を確認したが、ボイド状の空隙は無かった。

【0074】（比較例1）充填剤としてタルク（MS）を50g（ノルボルネン系モノマー／充填剤との重量比60／40）を用い、混合順序を変えた他は、実施例1同様にして以下の実験を行った。まず、反応器に、ノルボルネン系モノマーを入れ、液温が10℃になるまで氷浴で冷却した。充填剤を反応器に加え、攪拌機により目視で均一になるまで攪拌した。ここに、メタセシス触媒をトルエンに溶解したものを上記の反応器に加え反応性混合物とした（時刻0秒）。実施例1と同様の条件で、90秒間攪拌機により攪拌したが、均一に混合できなかった。その後攪拌機を外し、反応性混合物をSUS製容器に流し込み、実施例1同様にその上から板状蓋を載せ重りで押さえた。時刻約300秒で温度が上昇し始め、重合反応が開始し、その後終了した。重合反応終了後に金型を室温で放置し、十分に金型が冷えてから取り出し、試験片3を得た。

【0075】試験片3は、100mm×100mm×厚さ10mmの大きさであった。試験片3の臭いを嗅いだところ、モノマー由来の臭気がひどく、塊状重合は均一に進んでおらず、試験片の一部は硬化していたが、別の一部は表面がべたつき硬化不良を起こしていた。外観を確認したところ、成形品の表面が数カ所くぼんでいた。

【0076】以上のように実施例で得られたノルボルネン系樹脂成形品は、表面の凹凸や、表面および内部の硬化不良や、金型への充填不良の無い良好なものであった。

【0077】

【発明の効果】本発明の方法により得られるノルボルネン系樹脂成形体は、硬化不良や金型への充填不良が少ないという特性に優れる。ノルボルネン系樹脂成形体は充填剤を高濃度で含有することができ、充填剤により、収縮率や弾性率等の機械的特性の向上、着色、難燃化、剛性付与、低熱膨張化、増量、軽量化、導電付与または帯電防止などの品質の改良がなされたものであり、例えば、建築材料、建設材料や公園資材等の木材を代替する用途の材料；浄化槽、浴槽、ユニットバス、洗面台、壁パネルやキッチン天板などの住宅資材；レジャーボートなどのレジャー用品；輸送機器、輸送容器若しくは保存容器の材料として使用可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C O 8 L 65:00

C O 8 L 65:00

Fターム(参考) 4F071 AA69 AB17 AB21 AB24 AB26
AB28
4F204 AA03L AA49L AB04 AB11
AB16 AH29 AH43 AH47 AH48
AH49 AM32 EA03 EA04 EB01
EE02 EF01
4J032 CA34 CA35 CA36 CD02 CE05
CG07